

# Elektronenbeugung als Mittel zur Vermessung freier Moleküle

Rogowski, Fritz

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,  
S.257-277



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Elektronenbeugung als Mittel zur Vermessung freier Moleküle

Von Fritz Rogowski

Vorgelegt von Herrn G. Cario

Unter den verschiedenen physikalischen Methoden, die Abstände der Atome im Molekül und die Valenzwinkel quantitativ zu erfassen, hat die der Elektronenbeugung besondere Bedeutung darum, weil aus der sekundären Streuverteilung die Abstände der Kerne unmittelbar errechnet werden können. Die notwendigen Voraussetzungen bestehen nur darin, daß die zu untersuchende Substanz verdampfbar und ihr Molekulargewicht in diesem Zustand bekannt ist. Bei mehratomigen Molekülen bietet die qualitative klassische Konstitutionsermittlung oft wertvolle Hinweise, so daß die Zusammenarbeit mit dem präparativen Chemiker die schönsten Früchte getragen hat und zu tragen verspricht. Dieser Bericht beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen und den Fortschritten, die sich seit dem Kriegsende ergeben haben, und erörtert die Möglichkeiten und die Grenzen des Verfahrens [1, 2].

## 1. Das Prinzip des Verfahrens

Das Prinzip des Verfahrens ist recht einfach: Ein Elektronenstrahl möglichst homogener Geschwindigkeit wird am Strahl des zu untersuchenden Gases oder Dampfes gebeugt. In einer bestimmten Entfernung hinter diesem Beugungspunkt steht, senkrecht zum Primärstrahl, der Empfänger, gewöhnlich eine photographische Platte. Er nimmt das Streubild, die Verteilung der sekundären Intensität, in Abhängigkeit vom Beugungswinkel auf. Die Abstandswerte folgen dann aus dieser Streuverteilung, in den einfachen Fällen von zweiatomigen Molekülen direkt. Bei mehratomigen wird die Auswertung sehr viel umständlicher. Ähnlich wie in der vollständigen Röntgenstrukturanalyse oder der Röntgenstrahlbeugung an Gasen muß dann für jedes theoretisch mögliche Molekülmodell eine Streukurve berechnet und aus der Schar dieser Kurven die richtige mit Hilfe der experimentell erhaltenen Verteilungskurve ausgewählt werden. Die Rechenzeiten kommen dann in ein unangenehm großes Verhältnis zu der Dauer einer Aufnahme selbst, die gewöhnlich nur Sekunden oder Minuten beträgt. Mit neueren automatischen Rechenhilfsmitteln lassen sich die Zeiten fühlbar verkürzen. Erschwerend für das Experiment ist zwar die Forderung, in sehr gutem Hochvakuum mit Gasstrahlen zu arbeiten. Das Gas läßt sich nicht in einen Behälter einschließen, weil dieser ja ebenfalls streuen würde, es muß sofort nach der Beugung durch Kondensation und kräftiges Abpumpen aus dem Gerät entfernt werden. Dem stehen aber große Vorteile gegenüber: Der Elektronenstrahl kann im Vergleich zu einem Röntgenstrahl sehr einfach erzeugt und mit genügend großer Homogenität bei allen gewünschten Wellenlängen ausgestattet werden; die Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie ist weit stärker als die der Röntgen-

strahlen, wobei, wie unten erläutert werden wird, unter „Materie“ vornehmlich die Atomkerne zu verstehen sind; auch die Atomelektronen erscheinen in gewissem Umfange auf dem Streubild, doch ist die Rolle der Kerne dominierend, ganz im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen, die von einem Atom nur die Elektronen und die Kerne so gut wie gar nicht „sehen“.

An den Anfang unserer Betrachtungen setzen wir die Streuformel in der Form, wie sie *R. Wierl* angegeben und benutzt hat. Sie hat sich bei vielen Molekülstrukturuntersuchungen immer wieder bewährt, und die Abänderungen die sie im Laufe des letzten Jahrzehnts erfahren hat, sind nur als Korrekturen bei besonderen Fällen zu werten, die das Gefüge und den physikalischen Gehalt grundsätzlich nicht verändern.

Wenn ein bestimmtes Molekül mit festen Atomabständen gegeben ist, liefert die Streutheorie für die zu erwartende sekundäre Intensitätsverteilung die Beziehung

$$\frac{I_{\text{sek}}}{I_{\text{pr}}} = \frac{\varepsilon^4}{E^2 R^2} \cdot \frac{1}{s^4} \left[ \sum_i \sum_j (Z_i - f_i) (Z_j - f_j) \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}} + \sum_i G_i + f_{\text{Temp}} \right] \quad (1)$$

mit den Abkürzungen

$$s = 2 \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (2)$$

und

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3)$$

Darin ist

$I_{\text{pr}}$ oder $I_0$	die primäre Intensität, also die Intensität der einfallenden Strahlung,
$I_{\text{sek}}$	die sekundäre Intensität oder die Intensität der gestreuten Strahlung beim Winkel
$\vartheta$	, dem Streuwinkel, gebildet durch die Fortsetzung des Primärstrahls und den jeweils betrachteten Sekundärstrahl,
$\varepsilon$	die Ladung des Elektrons,
$E$	die kinetische Energie der primären Elektronen,
$R$	der Abstand des Empfängers vom Streuzentrum,
$i, j$	die Laufzahlen, mit denen die Atome im Molekül numeriert sind,
$Z_i, Z_j$	die Kernladungen der Atome $i$ oder $j$ ,
$f_i$	die Atomformamplitude des Atoms $i$ für Röntgenstrahlen, $(Z_i - f_i)^2$ , der Atomformfaktor für Elektronenwellen,
$l_{ij}$	der Abstand des Atoms $i$ vom Atom $j$ , $l$ die Grundlänge,
$\lambda$	die Wellenlänge der Elektronen,
$G_i$	der Anteil der vom Atom $i$ inkohärent gestreuten Strahlung,
$f_{\text{Temp}}$	der Temperaturfaktor, der die durch die Temperaturbewegung hervorgerufenen Unbestimmtheit der Atomlagen im Molekül berücksichtigt.

Die Größen  $k$ ,  $s$  und  $l$  werden gelegentlich zusammengefaßt werden:

$$k s l = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \cdot l = x. \quad (3')$$

Die Streuverteilung wird durch eine Kurve dargestellt mit  $\frac{I_{\text{sek}}}{I_{\text{pr}}}$  als Ordinate und der Winkelgröße  $x = k s l$  als Abszisse. Ihre Aussage erstreckt sich auf ein Molekülmodell, das durch Anzahl, Art und Anordnung der Atome festgelegt ist. Durch die Anzahl der Atome wird die Zahl der Doppelsummenglieder und die inkohärente Streuung bestimmt. Die Art der Atome durch ihre Kernladungszahlen und Atomformamplituden. Die Anordnung erscheint mit den Längen  $l_{ij}$  im ersten Produkt der eckigen Klammer; im inkohärenten Anteil spielt sie keine und im Temperaturfaktor eine oft nur sehr untergeordnete Rolle. Die Größen  $l_{ij}$  sind, da (1) immer nur *ein* Molekülmodell beschreibt, also konstant. Bei mehreren Doppelsummengliedern wählt man daher einen Abstand  $l$  als Grundlänge und gibt die übrigen als Vielfache davon an. Die Variable der Streukurve,  $s = 2 \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$ , kommt einmal vor der Klammer als  $\frac{1}{s^4}$  und dann im ersten Glied der Klammer vor. Die maximale Größe von  $\vartheta$  liegt gewöhnlich um  $15^\circ$ ,  $\frac{1}{s^4}$  beginnt für  $\vartheta = 0$  mit einem sehr großen Wert und

nimmt mit wachsendem  $\vartheta$  sehr rasch ab. Jeder dieser  $\frac{1}{s^4}$ -Werte wird mit dem dazugehörigen Wert der Klammer multipliziert. Das für die Molekülvermessung praktisch allein wichtige Glied darin ist das erste. Die Doppelsumme ist zu erstrecken über alle Atompaare  $i - j$ , wobei die Zahlen  $i$  und  $j$  alle im Molekül vorkommenden Atome bezeichnen müssen. Jedes Paar kommt, wenn  $i$  und  $j$  verschieden sind, zweimal vor. Jedem Paar ist eine Länge  $l_{ij}$ , der Abstand des Kerns  $i$  vom Kern  $j$ , aus dem Molekülmodell zugeordnet. Für verschiedene  $i$  und  $j$  sind die  $l_{ij}$  von Null verschieden, sie bestimmen die Funktion  $\frac{\sin x}{x}$ , welche dargestellt wird durch eine sin-Funktion, deren Maxima und

Minima mit wachsendem  $s$ , also wachsendem Streuwinkel, abnehmen und deren Phasen durch  $l_{ij}$  charakterisiert sind: ist der Abstand groß, gibt es viele, ist er klein, gibt es wenige Extremwerte in gleichgroßen  $\vartheta$ -Bereichen.

Die Amplituden einer  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion sind die Produkte der Atomformamplituden  $(Z_i - f_i)$   $(Z_j - f_j)$  der die Längen  $l_{ij}$  messenden Atomkerne  $i$  und  $j$ .  $Z$  ist von  $s$  unabhängig, dagegen nimmt  $f$  mit wachsendem  $s$  ab,  $(Z - f)$  also zu. Für den Streuwinkel Null ist im Falle des neutralen Atoms  $f = Z$ , andererseits wird der Wert  $f = 0$  in der Elektronenbeugung schon bei rel. kleinem  $s$  erreicht, so daß dann  $(Z - f)$  gleich  $Z$  gesetzt werden darf, was für die numerische Rechnung ein großer Vorteil ist. In allen Fällen ist also die Kernladungszahl  $Z$  vorherrschend. Die Amplituden einer  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion werden demnach um so größer, je schwerer die Atome  $i$  und  $j$  sind.

Der langsame Anstieg des Produktes  $(Z_i - f_i)(Z_j - f_j) \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}}$  mit wachsendem  $\vartheta$  kompensiert ein wenig den starken Abfall durch  $\frac{1}{s^4}$ , etwa soweit, daß der Abfall meist mit  $\frac{1}{s^3}$  geht. Auf diesem Abfall werden die Maxima und Minima der  $\frac{\sin x}{x}$ -Kurven als schwache Wellungen, aber nicht als deutliche Extremwerte sichtbar.

Der Fall  $i = j$  wird durch die Summierungsvorschrift ausdrücklich nicht ausgeschlossen. Dann ist  $l_{ij} = 0$  und  $\frac{\sin x}{x} = 1$ , die sonst gewellt abfallende

Kurve geht in eine monoton abfallende über und meint damit die Streuung an einem Atom allein. Die Doppelsumme baut sich demnach aus zwei Arten von Teilkurven auf: Teilkurven der ersten Art für  $i \neq j$  oder  $l_{ij} \neq 0$  mit gewelltem Abfall beschreiben die Interferenzerscheinung des Atompaars  $i j$  mit dem festen Abstand  $l_{ij}$ , Teilkurven der anderen Art mit  $i = j$  oder  $l_{ij} = 0$  mit monotonem Abfall beschreiben die Beugung am Einzelatom. Für die Molekülstrukturbestimmung wesentlich ist nur die erste Art, die zweite bildet einen störenden Untergrund. Die gesamte Streukurve setzt sich schließlich nach Maßgabe der Doppelsumme aus Teilkurven dieser beiden Arten zusammen. Sie wird ebenfalls geringe Wellungen auf einem stark abfallenden Untergrund aufweisen. Enthält das Molekül nur zwei Atome, so ist die Folge dieser Extremwerte durch die Beziehung  $k s_{\text{extr}} l_{12} = \text{konst.} \cdot \text{tg } k s_{\text{extr}} l_{12}$  gegeben. Aus einer experimentell ermittelten Folge läßt sich dann  $l_{12}$  leicht errechnen. Bei wachsender Atomzahl und abnehmender Symmetrie des Modells aber werden die entsprechenden Beziehungen rasch komplizierter und, jedenfalls innerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches, unübersichtlich. — Über das zweite und dritte Glied der Klammer wird am Ende des nächsten Abschnitts die Rede sein.

## 2. Physikalische Grundlagen

Die Gleichung (1) hat zur Grundlage die Erkenntnis von der Wellennatur der Materie. Dem einfallenden Elektronenstrahl wird nach der *de Broglieschen* Beziehung die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m E_{\text{kin}}}} \quad (4)$$

zugeordnet, worin  $h$  das *Plancksche* Wirkungsquantum,  $m$  die Masse und  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie des Elektrons bedeuten. Die kinetische Energie eines sich ungestört bewegenden Elektrons

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v^2 \quad (5)$$

ist von seiner Geschwindigkeit  $v$  bestimmt. Also ist seine Materiewellenlänge eine Funktion von  $v$ . Die durch (4) gekennzeichnete Materiewelle besitzt Eigen-

schaften, die anderen Wellenerscheinungen der Physik, besonders den elektromagnetischen Schwingungen analog sind, so auch die Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen Interferenzerscheinungen hervorzubringen. Deren strenge Berechnung müßte von der Tatsache Gebrauch machen, daß die Bestandteile der Materie, an denen die Interferenz oder die Beugung erfolgt, ebenfalls Wellennatur besitzen. Eine derartige Theorie liegt heute noch nicht abgeschlossen vor. Der bisher eingeschlagene einfachere Weg hat sich als recht brauchbar erwiesen, nicht zuletzt darum, weil die daher resultierende Beziehung (1) zu Ergebnissen führte, die mit andersartig gewonnenen Daten gute Übereinstimmung zeigte. Das vereinfachende dieser Methodik besteht darin, daß das Beugungsobjekt nur als Hindernis der ebenen Materiewelle betrachtet wird. Das Hindernis wird beschrieben durch ein Potentialfeld, das auf die ankommende Welle einwirkt. In diesem Feld erhält das Elektron an der Stelle  $\mathbf{r}$  die potentielle Energie  $V(\mathbf{r})$ , so daß seine kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = E - V(\mathbf{r}) \quad (6)$$

( $E$  ist die Gesamtenergie) und seine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{r}))}} \quad (7)$$

wird. Setzt man diese in die allgemeine Wellengleichung

$$\Delta \psi + \frac{k\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi = 0 \quad (8)$$

ein, so folgt die Schrödinger-Gleichung:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(\mathbf{r})) \psi = 0. \quad (9)$$

Sie gibt mit ihrer Wellenfunktion  $\psi$  an, wie groß die Amplitude der Materiewelle ist, nachdem sie in einem Volumenelement  $d\sigma = dx dy dz$  mit dem Potential  $\Phi = -\frac{V}{\varepsilon}$  gegenüber dem feldfreien Raum gestreut worden ist.

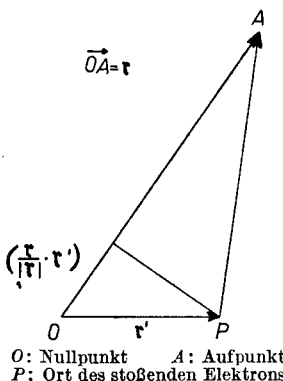
Die allgemeine Lösung ist nicht möglich; man bedient sich der sukzessiven Approximation und setzt an:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \dots \quad (10)$$

$\psi_0$  ist die Lösung für den Fall  $V(\mathbf{r}) = 0$ , wenn die Welle als eben betrachtet wird, und hat den Wert

$$\psi_0 = e^{i\frac{2\pi}{\lambda} r} \quad (11)$$

$\psi_1$  nimmt unter der leicht erfüllbaren Voraussetzung großer Abstände vom streuenden Hindernis (*Fraunhofer'sche Näherung*) die Form an — s. die nebenstehende Figur —:



$$\psi_1 = \frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{e^{i\frac{2\pi}{\lambda} r}}{r} \int V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) e^{-ik(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \cdot \mathbf{r}')} d\sigma. \quad (12)$$

Mit diesem Ausdruck bricht man die Reihe (10) ab und betrachtet die Summe (11) + (12) als die Lösung von (9). Sie bedeutet anschaulich: Trifft das Elek-

tron auf das Hindernis, so ist die Emission einer Kugelwelle  $\frac{1}{r} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} r}$  die Folge.

Das Integral in (12) hat die Bedeutung der Amplitude dieser Kugelwelle und verlangt, daß sie durch Überlagerung von elementaren Kugelwellen entsteht, die von den einzelnen Volumenelementen des Streuers ausgehen. Es ist damit die für die Berechnung der Streuwelle im Winkel  $\vartheta$  wichtige Größe. Man hat nur von der Amplitude, die nicht meßbar ist, zu der Intensität überzugehen. Dies geschieht sehr einfach durch Quadrieren des absoluten Betrages der Amplitude. Um vorher das Integral auf eine leichter zugängliche Größe zurückzuführen, macht man nach *M. Born* eine vereinfachende Annahme, die sich in zahlreichen Streuversuchen als zutreffend erwiesen hat: man setzt  $\psi(r) = \psi_0$  und beschränkt damit die Betrachtung auf solche Fälle, in denen die ungestörte einfallende Welle ohne Absorption weitergestreut wird, die einfallende mit der Streuwelle im Streupunkt in Phase ist. Die Umformung führt für das Integral  $f(\vartheta)$  in (12) dann zu dem Ausdruck:

$$f(\vartheta) = \int V(r) \psi_0 e^{-ik\left(\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}'\right)} d\sigma = \int_0^\infty \frac{\sin k s r}{k s r} V(r) r^2 dr. \quad (13)$$

Das darin enthaltene  $V$  setzt sich nun bei der Streuung am Atom zusammen aus den potentiellen Energien der Bestandteile des Atoms, also aus der des Kerns:

$$V_k = -\frac{Z e^2}{r} \quad (14)$$

und der der Elektronenhülle:

$$V_{El} = e^2 \int \frac{\varrho(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\sigma, \quad (15)$$

wobei  $\varrho$  die kugelsymmetrisch um den Kern verteilte Elektronenladungsdichte darstellt. Mit  $V(r) = V_k + V_{El}$  folgt dann für die kohärente Streuamplitude der Wert:

$$f(\vartheta) = Z - \text{konst.} \int_0^\infty \frac{\sin k s r}{k s r} \varrho r^2 dr. \quad (16)$$

Der erste Teil darin ist die von der Streuung am Kern, der zweite Teil die von der Streuung an der Elektronenhülle herrührende Amplitude. Der letztere ist nichts anderes als die aus der Theorie der Röntgenstreuung bekannte Atomformamplitude  $f$ . Die numerischen Werte aus Messungen oder Berechnungen liegen für fast alle Atome in Tabellenwerken vor und können so unmittelbar zur Berechnung von Elektroneninterferenzen verwendet werden. Ersetzt man also in (16) das Integral durch  $f$  und bildet durch Quadrieren die Intensität, so erhält man schließlich für die sekundäre Intensität beim Streuwinkel  $\vartheta$  in der Entfernung  $R$ :

$$\frac{I_{\vartheta}}{I_0} = \text{konst.} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} (Z - f)^2. \quad (17)$$

Diese Beziehung gilt für die Streuung an einem freien neutralen Atom der Kernladungszahl  $Z$ . An der am Schluß stehenden Klammer erkennt man wieder, wie Kern und Hüllenelektronen an der Streuung beteiligt sind, der Kern gleichmäßig über den ganzen Winkelbereich, die Elektronenhülle nur bei kleineren Winkeln, weil, wie im ersten Abschnitt besprochen,  $f$  mit wachsendem  $\vartheta$  gegen 0 geht. Der Faktor  $\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$ , der nur bei der Streuung von

Elektronen und nicht bei der von Röntgenstrahlen auftritt, gibt der ganzen Streuerscheinung ihre charakteristisches Aussehen, den so starken Abfall von innen nach außen. Die Funktion  $\frac{\sin k s r}{k s r}$ , die in (13) und (16) unter dem Integral steht, ist mit der Einführung der Atomformamplitude in dieser verschwunden.

Wenn man nun vom Atom zum Molekül als Streuer übergeht, hat man zu beachten, daß im Molekül jedes Atom von jedem anderen feste Abstände hat. Jeder dieser Abstände kann nach der Streuung im Empfänger Gangunterschiede, d. h. also Interferenzerscheinungen hervorrufen. Man hat weiter zu beachten, daß die Moleküle in der Gasphase in bezug auf den Elektronenstrahl beliebige Lagen haben können. Das verlangt eine Integration über sämtliche Orientierungen im Raum. Und das Überraschende ist, daß sich die Interferenzen durch diese Integration nicht vollkommen verwischen, sondern zu der periodischen Funktion  $\frac{\sin x}{x}$  führen. Aus den damit erhaltenen Amplituden bildet man durch Quadrieren die Intensitäten und gelangt damit zu dem Streuteil von (1) ohne Temperaturglied und ohne inkohärente Streuung:

$$\frac{I_{\text{sek}}}{I_0} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\varepsilon^4}{E^2} \cdot \frac{1}{s^4} \sum_i \sum_j (Z_i - f_i) (Z_j - f_j) \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}}. \quad (1')$$

In dieser z. T. skizzierten Ableitung der Gleichung (1) ist eine Reihe von Voraussetzungen enthalten, über deren Gültigkeit man sich bei der Anwendung immer Gedanken machen sollte. Sie seien der Übersichtlichkeit wegen nochmals zusammengestellt:

1. Einfachstreuung: jedes ankommende Elektron wird nur einmal gestreut.
2. Wellenkinematische Betrachtung: das beugende Hindernis wird allein durch das Potentialfeld in der Schrödinger-Gleichung beschrieben. Bei Molekülen als Streuer entsteht das Potentialfeld durch einfache Überlagerung der Felder der einzelnen Atome, die gegenseitige Beeinflussung der Atome, z. B. durch Bindungskräfte bleibt außer Betracht.
3. *Fraunhofersche* Beugung: die Abstände des Aufpunktes vom Streuzentrum sind groß im Verhältnis zur Wellenlänge bzw. zu den Abständen der Atome im Molekül.



4. *Bornsche Näherung*: im Streupunkt sind primäre und Streuwelle in Phase.

5. *Kohärente Streuung*: der Streuprozess geschieht ohne Energieverlust; die Wellenlängen der einfallenden und der gestreuten Strahlung sind gleich groß.

6. *Kugelsymmetrische Ladungsverteilung im Atom*: die Berücksichtigung der Valenzelektronen in Molekülen würde eine besondere Untersuchung der Atomformamplituden notwendig machen.

7. *Freie Moleküle*: die Moleküle beeinflussen sich nicht gegenseitig.

**Inkohärente Streuung.** In der Klammer der Gleichung (1) steht als zweiter Term ein summarischer Ausdruck, der den Anteil der inkohärenten Streuung umfassen soll, also die Gesamtheit aller Sekundärstrahlen, die den Streuer mit geringerer Energie verlassen, als sie vor der Streuung besaßen. Die von den Elektronen empfangene Energie wendet er auf, um einen höheren Anregungszustand zu erreichen, u. U. auch um zu ionisieren oder zu dissoziieren. Der Verlust des Elektrons an Energie bedeutet aber nach (7) eine Vergrößerung seiner Wellenlänge, und Strahlen mit verschiedenen Wellenlängen sind niemals befähigt, Interferenzerscheinungen hervorzubringen. *Born* [3], *Bethe* [4] und *M. von Laue* [5] haben das Problem der inkohärenten Streuung genauer untersucht und Wege angegeben, wie man sie rechnerisch ermitteln kann. Für die Molekülstruktur hat sie nur sekundäre Bedeutung, sie besitzt keine mit der Struktur zusammenhängende, sondern nur solche Größen, die lediglich vom einzelnen Atom abhängen. Abschätzungen lassen erkennen, daß der Anteil der Summe  $\sum_i G_i$  bei mittleren Maxima 10 und bei höheren 5% nicht übersteigen dürfte. Der Verlauf der Funktion ist, abgesehen vom Faktor  $\frac{1}{s^4}$ , steigend, sie beginnt mit 0 bei  $\vartheta = 0$ , steigt langsam an und nähert sich einem Endwert, der  $Z$  proportional ist. Im Experiment versucht man eine Ausschaltung, entweder auf Grund dieses Verlaufs oder der Tatsache, daß die Wellenlänge vergrößert ist (s. hierüber weiter unten).

**Kernschwingungen.** Bei der Ableitung der Gleichung (1') waren die Längen  $l_{ij}$  im Molekül als unveränderlich vorausgesetzt worden, was tatsächlich ja nie der Fall ist. Auch bei gewöhnlich als starr angesehenen Molekülen existiert mindestens die Nullpunktsschwingung der Kerne, die Schwingungen werden mit höheren Temperaturen größer und andere treten hinzu, einzelne Atomgruppen im Molekül können für sich Rotations-, Torsions- oder Valenzschwingungen ausführen usw. Zur Lösung der Frage, wie groß der Einfluß auf die Elektroneninterferenzen ist, hätte man in jedem Einzelfall zu untersuchen, welche Schwingungszustände überhaupt möglich sind, und für jeden von ihnen die Ungenauigkeit von  $l_{ij}$  zu berechnen. An die Stelle einer einzigen Streuformel wie (1') träten so viele, wie es Schwingungszustände gibt, und die Summe dieser Streuformeln würde das Molekül wie ein Gemisch von Molekülen mit diesen verschiedenen Längen ansehen. Die ersten Betrachtungen in dieser Richtung führte *R. W. James* [6] auf Veranlassung Debyes für Röntgeninterferenzen durch. Für Elektroneninterferenzen gab später *Debye* [7] Ausdrücke an, welche an die Stelle des ersten und dritten Gliedes der Klam-

mer in (1) zu treten haben. Experimentelle Angaben liegen nur wenig vor, die vor 1941 veröffentlichten Abstandswerte bedürften der Sichtung auf diesen Effekt hin, in den Veröffentlichungen nach dem Kriege findet er zunehmend Berücksichtigung. Da er in den Fällen von „starren“ Molekülen, d. h. solchen, in denen keine freie oder auch behinderte Drehbarkeit von Gruppen möglich ist, nicht mehr ins Gewicht fällt, begnügt sich dieser Bericht mit dem Hinweis und behält die Gleichung (1) in der angegebenen alten Form bei. Prüfungen der *Debyeschen* Beziehung an einfachen Molekülen sind im Labor des Verfassers im Gange.

### 3. Experimentelles

Anordnungen zur Messung der Intensitätsverteilung sind häufig und ausführlich beschrieben worden. Zuerst durch *R. Wierl* [1]; schon in seiner ersten Arbeit macht er über die Vermessung von etwa 20 Substanzen Mitteilung, die gefundenen Werte befinden sich qualitativ in bester Übereinstimmung mit chemischen Erfahrungen und erweitern quantitativ anderweitige physikalisch-chemische Untersuchungen. Die Versuchsanordnung und die Auswertungsverfahren sind als richtunggebend anzusehen, und seien darum beschrieben. Eine Apparatur besteht aus Hochspannungsanlage, Elektronenquelle, Blenden-system, Vorrichtung zur Einführung des Dampfstrahls und der photographischen Platte als Empfänger.

a) Die Hochspannungsanlage dient zur Beschleunigung der Elektronen. Nach Gleichung (4) hängt ihre Wellenlänge von der Geschwindigkeit und diese von der angelegten Spannung ab. Der Zusammenhang ist durch folgende Beziehung hergestellt [8]:

$$\lambda = \frac{h c_0}{\sqrt{2 W W_0 (1 + W/2 W_0)}} \quad (18)$$

$c_0$  ist die Lichtgeschwindigkeit,  $W$  die kinetische Energie  $= e U$ ,  $U$  die durchlaufene Potentialdifferenz,  $W_0$  die Ruhenergie des Elektrons. Einige mit den letzten Konstanten [9] nach (18) berechnete Werte sind:

$U = 10 \text{ kV}$	$\lambda = 0.12204 \text{ \AA}$	$U = 50 \text{ kV}$	$\lambda = 0.05355 \text{ \AA}$
20	0.08588	60	0.04866
30	0.06979	80	0.04175
40	0.06015	100	0.03701

Die Monochromasie der Elektronenstrahlen hängt demnach von der Konstanz der Hochspannungsanlage ab. Das am meisten benutzte und bewährte Prinzip besteht darin, daß man von einer stabilisierten Netzspannung ausgeht, sie hochtransformiert, gleichrichtet und schließlich durch eine geeignet dimensionierte Siebkette schickt. Die restliche Welligkeit wächst natürlich mit der Belastung. Aber auch bei selten einmal notwendigen höheren Strömen braucht sie nicht über 0.1% zu steigen. Rechnet man mit diesem Schwankungswert und berücksichtigt man dabei auch die meistens größere Sicherheit der in (18) verwendeten allgemeinen Konstanten, so muß man in der obigen Zusammenstellung die  $\lambda$ -Werte mit der Unsicherheit von einer Einheit in der vierten Dezimale angeben. Die Kenntnis des  $U$ -Wertes verschafft man sich entweder

mit einem Hochspannungsvoltmeter oder man fertigt Kristallaufnahmen von Substanzen sehr gut bekannter Gitterkonstanten an. Vielfach wird Magnesiumoxyd, Silber, Gold oder Thalliumchlorid verwendet. Beträgt im kubisch flächenzentrierten Gitter die Gitterkonstante  $a$  und ist der zum  $h, k, l$ -Ring gehörende Streuwinkel  $\vartheta$ , so folgt die Wellenlänge aus der Gleichung

$$\lambda = 2 a \sin 2 \vartheta (h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Zur Bestimmung des Streuwinkels hat man zwei Längenmessungen auszuführen, den Abstand des Kristalls von der photographischen Platte und den Ringdurchmesser. An der Anzahl der Ringe und besser noch an der Ringbreite im Verhältnis zum Durchmesser des primären Elektronenstrahls läßt sich außerdem ein ausreichend genaues Bild von der Güte der Hochspannungsquelle gewinnen. Eine Kontrolle der Hochspannung während der Aufnahme ist daher kaum notwendig; in Zweifelsfällen bringt man zwischen die Gasaufnahmen, die man fast immer in einer Serie von 4—6 mit unverändertem  $R$  anfertigt, auch eine Kristallaufnahme.

b) Die Elektronenquelle. Praktisch gibt es heute die beiden Möglichkeiten Gasentladungsrohr und Glühkathode. Die Vor- und Nachteile der Systeme gegeneinander abzuwägen, ist recht schwierig. Die Mehrzahl der modernen Anlagen sind wohl mit Glühkathoden ausgerüstet, wahrscheinlich weil aus der Fernsehtechnik und der Elektronenmikroskopie technische Erfahrungen und auch Einzelteile leichter erhältlich sind. In der Glühkathode liegt die Spitze des V-förmig gebogenen Wolframdrahtes von einigen Zehnteln mm Stärke in dem Loch eines Wehneltzylinders. Nach Erfahrungen des Verfassers ist es zweckmäßig, ihm die Form eines Hohlkegelstumpfs mit ca. 5 mm Höhe und 2 bzw. 7 mm Durchmesser zu geben. Durch ein Potential zwischen Wehneltzylinder und Glühdraht erreicht man eine Bündelung des Elektronenstrahls in einen je nach der Höhe des Potentials mehr oder weniger spitzen Hohlkegel, dessen Mantelbreite mit der Höhe des Hohlkegels im Wehneltzylinder wächst. Glühdraht und Wehneltzylinder bilden ein starres System zusammen mit dem Isolator, der die Hochspannung führenden Teile von der an Erde liegenden Apparatur trennt. Aus diesem Elektronenkegel blendet man dann durch ein System enger werdender Blenden einen feinen Strahl aus. Zwischen die Kathoden-nahe Grobblende und die Feinblende läßt sich noch ein System elektrischer oder magnetischer Linsen zur Fokussierung des Strahles einschalten. Hinter der feinsten Blende steht schließlich noch eine etwas weitere Blende mit der Aufgabe, Sekundärelektronen oder Röntgenstrahlen, die an der Feinblende entstehen können, wegzufangen. Der Strahl, der nun in den Beugungsteil der Apparatur eintritt, hat Durchmesser bis zu 0,5 mm. Gewiß ist es recht angenehm, mit großen Strahlströmen die Belichtungszeiten abzukürzen, und ähnlich einleuchtend ist auch die Bemerkung, es sei zweckmäßiger, einen breiten und diffusen Strich mit einem dickeren Pinsel zu malen. Trotzdem hat sich gezeigt, daß man viel schärfere Gasinterferenzen mit feineren Strahlen erhält.

c) Der Dampfstrahl. An der Stelle, an der der Elektronenstrahl vom Strahl der streuenden Moleküle geschnitten wird, nimmt die Größe  $R$  der Gleichung (1) ihren Anfang. Wegen der zu erzielenden Genauigkeit wäre es erwünscht, den

Streuraum so klein wie möglich zu machen. Das würde aber die Gefahr der Mehrfachstreuung, die ausdrücklich ausgeschlossen worden ist, stark erhöhen. *H. Boersch* [9] hatte durch Abbildung im elektronenoptischen Dunkelfeld gezeigt, daß die Dichteverteilung der streuenden Moleküle unmittelbar über dem Düsenende vom Gasdruck abhängt: ist die freie Weglänge kleiner als der Durchmesser, so erscheint über der Düse ein Gebiet rel. hoher Gasdichte, eine „Wolke“, hauptsächlich in Richtung des Dampfstrahls, von der aus dann das Gas nach allen Richtungen diffundiert. Mit abnehmendem Druck überwiegt diese Diffusion, die Ausbildung der Wolke tritt mehr und mehr zurück. Später berechneten *S. H. Bauer* und Mitarb. [10] die Dichteverteilungen über verschieden geformten Düsen mit dem Ergebnis, daß eine zylindrische Düse in Verbindung mit einer der Wolkenform angepaßten Absaug- und Kondensationseinrichtung das beste Kompromiß darstellt. In der Praxis genügt es, die Düse mit einer Öffnung von etwa 0,3 mm zu wählen und sie in Richtung senkrecht zum Elektronenstrahl beweglich zu halten. Man nähert sie dem Elektronenstrahl und sucht die Stellung, bei der die Interferenzen auf dem Leuchtschirm am besten sind. Da deren Güte von der Ordnungszahl der Atome im Molekül abhängt, führt man den Versuch bei verschiedenen Gasdrucken durch. Die Substanz kommt aus einem Vorratsbehälter über ein Nadelventil in die Düse. Man kann den gewünschten Dampfdruck natürlich auch mit einem Temperaturbad einstellen. Die Substanz sollte vor der Messung durch mehrfaches Umdestillieren oder Umsublimieren im Hochvakuum sorgfältig von inerten Gasen befreit sein, unerwünschte Gasentladungen und Wanderwellen durch die ganze Apparatur wären sonst die Folge. Daß sonst die zu untersuchende Substanz den höchstmöglichen Grad an Reinheit besitzen sollte, versteht sich von selbst. Jede Art von Verunreinigung ruft Verwaschenheit des Streubildes hervor. Je höher die Ordnungszahl der Atome, um so größer die Störung. Da man ja bei der Berechnung der Streukurven immer von ganz bestimmten Molekülmodellen ausgeht, die Blickrichtung bei der Auswahl vielfach in einen recht engen Bereich gefesselt ist, kann es vorkommen, daß Verunreinigungen, Zersetzungsprodukte oder auch angeregte Zustände, hervorgerufen durch Wandreaktionen oder Elektronenstoß, übersehen werden. — Mit einem Gramm Substanz kann man sehr viele Aufnahmen machen.

Sobald ein Molekül den Elektronenstrahl gekreuzt hat, ist seine Existenz im Beugungsraum uninteressant, wenn nicht störend, weil es zur Erhöhung des Druckes beiträgt und damit die Wahrscheinlichkeit von nicht kontrollierbaren sekundären Streuungen erhöht. Man muß es also so schnell wie möglich aus dem gesamten Raum zwischen Elektronenquelle und Empfänger entfernen. Dies geschieht einmal dadurch, daß man Flächen mit der Temp. der fl. Luft möglichst nahe um den Streuraum stellt, und dann durch eine kräftige Hochvakuumpumpe mit Zugrichtung in Richtung des Dampfstrahls. Bei neueren Arbeiten fanden wir, daß eine Kühlung nicht allein der näheren Umgebung des Streupunktes, sondern des ganzen Kamerakörpers, der von den Streustrahlen durchlaufen wird, äußerst vorteilhaft ist. Man muß dabei auch bedenken, daß das Quecksilber oder das Öl der Diffusionspumpen nicht vollkommen am Eintritt in die Apparatur gehindert werden kann, daß das eingedrungene Quecksilber stark streut und das organische Treibmittel durch Einwirkung heißer Metallflächen oder des Elektronenstrahls zu leichter

flüchtigen und weniger gut kondensierbaren Produktion abgebaut werden können.

d) Vakuumanlage. In den neueren Geräten ist der Raum, in dem die Elektronen und der Elektronenstrahl erzeugt werden, vom Kamerakörper nur durch den engen Strahlenweg der Elektronen verbunden. Das macht die Verwendung je einer Diffusionspumpe für beide Räume notwendig. Der Verfasser benutzt aus den dargelegten Gründen Quecksilberpumpen. Der Weg von einer Pumpe geht über ein Ausfriergefäß und einen flachen Absperrschieber geradlinig und kurz zur Apparatur. Beide Pumpen sind über große Vorvakuumgefäße an eine zweistufige Drehschieberpumpe angeschlossen. Die Vorvakuumleitung erlaubt es, mit der Vorpumpe von Atmosphärendruck auf 0.1 tor vorzupumpen; dann erst werden die Hochvakuum-pumpen eingeschaltet.

Die Hochspannung wird erst in Betrieb genommen, wenn der Druck geringer als  $10^{-4}$  ist. Die Drucke werden mit einem Pirani-Instrument und einem Ionisationsmanometer wirklich gemessen. Das erste Instrument liegt auch während der Aufnahme an der Apparatur, das andere dagegen wird dann davon getrennt, weil sich sonst Wanderwellen bis in das Instrument fort-pflanzen können. An den Vorvakuumgefäßen liegen Quecksilbermanometer. Die einzelnen Teile der Apparatur sind über Simmerit-O-Ringe miteinander verbunden, Dreh- oder Translationsbewegungen von außen ins Vakuum geschehen über Manschetten aus gleichem oder verwandtem Material oder auch über Tombakschläuche.

e) Die photographische Platte. Obwohl es naheliegt, die Intensitätsverteilung elektrometrisch zu messen, ist die Aufnahmetechnik, soweit es sich nicht um Probleme rein physikalischer Natur handelt, bei der photographischen Emulsion stehengeblieben. Dabei nimmt man den geringen Empfindlichkeitsspielraum von etwa 1:100 der Platte zu dem verlangten von etwa 1:10000 in Kauf. Die Platte bietet dafür einen großen Vorteil, sie nimmt die molekularen Interferenzen, die objektiv keine wirklichen Maxima und Minima sind, ziemlich richtig als solche auf und bietet unserem Auge ein Übersichtsbild dar. Dieses aber besitzt die Fähigkeit, die schwachen Wellungen als Maxima und Minima zu empfinden, und zwar an Stellen, die mit den photometrisch erfaßbaren Extremwerten recht gut zusammenfallen. Von der Streukurve des theoretischen Modells benutzt man ebenso wie bei der Auswertung der Platte also nur wenige Punkte, und von diesen auch nur die Abszissen, die Ringdurchmesser, während eine Verwertung der Ordinaten recht schwierig ist; die molekularen Anteile erheben sich eben objektiv nur sehr wenig über dem Untergrund.

Als Aufnahmematerial verwendet man lieber die Platte als den Film, um Fehler durch Schrumpfungen und dgl. möglichst gering zu halten. Man wählt eine gegen normales Licht nicht zu weich arbeitende Platte, damit der allgemeine Schleier nicht so hervortreten kann. Da grobes Korn immer stört, sei es bei der visuellen Auswertung oder beim Photometrieren, kommt man so schließlich zu Sorten, die gegen sichtbares Licht nur geringe Empfindlichkeit besitzen.

Die Schwärzungskurven können wie bemerkt mit ihrem linearen Teil nur recht kleine Ausschnitte einer Intensitätskurve so wiedergeben, daß Propor-

tionalität zwischen Intensität und Schwärzung besteht. Man kann sich dann so helfen, daß man mehrere Aufnahmen mit ansteigender Belichtungsdauer macht. Da die Ringe kreissymmetrisch um den Durchstoßpunkt liegen, genügt es, Streifen von 10 mm Breite zu bestrahlen und so auf eine Platte mehrere von diesen Spektren aufzunehmen.

Im visuellen Auswertungsverfahren hat man zu bedenken, daß infolge des Untergrundes die Maxima und Minima gegenüber den Extremwerten der rein molekularen Streukurve verschoben sein können. Um den möglichen Fehler zu erkennen und auszuschließen, stellt man von den Originalaufnahmen Negative her und benutzt bei der Auswertung die Mittelwerte aus Positiv und Negativ des gleichen Ringes. Die Ringradien findet man durch Markierung in der Durchsicht und Ausmessung der Markenabstände. Bei einiger Übung sind die Abweichungen geringer als 0,05 mm. Beim Auswerten von Kurven, die das Photometer liefert, sind die Verschiebungen durch den Abfall ebenfalls zu beachten. — Die Platten stehen in 10 bis 20 cm Entfernung vom Streupunkt, genau senkrecht zum Elektronenstrahl. Die Entfernung  $R$  kann mechanisch oder optisch bis auf 0,01 mm genau gemessen werden.

#### 4. Neuere Entwicklungen

Um die Ergebnisse des bisher geschilderten Verfahrens auf Genauigkeit zu bewerten, muß man sich vor Augen halten, daß zu der normalen, durch die Messung bedingten Ungenauigkeit noch eine andere hinzukommt: es wird ja mit Hilfe der einzelnen vom Experiment gelieferten Punkte, einer meist bescheidenen Anzahl von Winkelwerten, die Auswahl unter den rechnerisch gewonnenen Intensitätskurven getroffen. Es ist also sehr gut möglich, daß das visuelle Verfahren charakteristische Merkmale übersieht, wenn sie über dem Untergrund des Abfalls nicht genügend hervortreten. Diese Unsicherheit wächst mit der Größe des Moleküls, sie verschwindet nur in den einfachen Fällen der zweiatomigen Moleküle. Allgemein läßt sie sich nicht mit der Angabe einer Fehlergrenze beurteilen, sondern muß in jedem Einzelfall besonders diskutiert werden.

Der damit in den Vordergrund tretende Mangel, den schon *Wierl* empfunden hat, die im Vergleich zu einer Kurve so geringe Zahl von Meßpunkten, bildet die Ursache für alle — auch jetzt noch in der Entwicklung begriffenen — Bemühungen um Vervollkommenung von Aufnahmetechnik und Auswertung.

a) Das Sektorverfahren. Die experimentelle Aufgabe ist die Ermittlung einer exakten Intensitätskurve, möglichst unter Herausarbeitung der molekularen Interferenzen. Die Gleichung (1) läßt erkennen, daß als das ideale Ergebnis eine Kurve zu betrachten ist, die die Summe der  $\frac{\sin x}{x}$ -Beziehungen und die Kennzeichnung der Atome durch  $(Z - f)$  enthält. Gewünscht ist also die Eliminierung des Faktors  $\frac{1}{s^4}$ , des atomaren Streuanteils, der inkohärenten Streuung und des Temperaturfaktors. In alle Terme der Klammer von (1) geht der Faktor  $\frac{1}{s^4}$  ein, er beschreibt den seit *Rutherford* bekannten Intensitätsabfall

und hat mit der Molekülstruktur nichts zu tun, weil  $s = 2 \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$  nur eine Funktion des Streuwinkels, nicht dagegen einer Länge ist. Die Tatsache, daß er ein Faktor und kein Summand ist, verlangt, daß seine Eliminierung nur während der Aufnahme und nicht etwa nachträglich durch Umkopieren vollzogen werden muß [11]. Praktisch geschieht das dadurch, daß ein rotierender Sektor vor die photographische Platte gesetzt wird, dessen Öffnung mit  $s^4$  wächst [12]. Die mit einem derartigen Sektor erhaltene Kurve hat nun den störenden Abfall verloren und stellt den Inhalt der Klammer von (1) dar. Die früher scheinbaren Maxima und Minima sind reelle, d. h. photometrisch echte geworden; jedoch liegen sie nicht um die  $X$ -Achse nach oben und unten verteilt, sondern um eine Kurve, die sich vom Nullpunkt aus erhebt und mit abnehmender Neigung einer Parallelen der  $X$ -Achse zustrebt. Diese Kurve findet auch durch (1) ihre Begründung durch die Faktoren  $(Z_i - f_i)$ : während  $Z_i$  mit  $\vartheta$  konstant bleibt, nimmt  $f_i$  ab,  $(Z - f)$  also bis zu dem Grenzwert  $Z$  zu. Genauer gesagt ist diese Kurve die Überlagerung von mehreren derartigen Funktionen, deren Komponenten von den Atomen bestimmt werden; diese werden quadratisch für die atomaren Streuglieder oder für Längen zwischen gleichartigen Atomen, sonst sind es Produkte voneinander verschiedener  $(Z - f)$ -Größen. Im ganzen genommen bilden sie ebenfalls einen Untergrund, der für die molekularen Interferenzen insofern wichtig ist, als er den Teilinterferenzen die Gewichte verleiht. Eine vollständige Eliminierung dieses Untergrundes ist nur bei Molekülen möglich, die aus gleichen Atomen bestehen. In allen anderen Fällen wäre aus allen diesen Summengliedern der Klammer ein gemeinsamer Faktor  $\psi$  zu entnehmen und vor der Klammer mit  $\frac{1}{s^4}$  zur Berechnung der Sektoröffnung zu vereinen. Ein derartiger Sektor besitzt dann gewöhnlich eine zu etwa  $s^3$  proportionale Öffnung, er ergibt eine Intensitätskurve, deren Achse um so besser mit der  $X$ -Achse zusammenfällt, je ähnlicher die Atome im Molekül in bezug auf  $Z$  und  $f$  sind. Während der  $s^4$ -Sektor auf beliebige Moleküle anwendbar ist, gilt dieser nur für diejenigen Moleküle, aus deren  $(Z - f)$ -Werten der gemeinsame Faktor  $\psi$  entnommen wurde. Er wäre also wohl unter isomeren Molekülen vertauschbar, nicht aber oder höchstens mit gewissen Einschränkungen beim Übergang von einem monomeren Molekül zu einem dimeren, trimeren usw. Ein vollständiges Zusammenfallen des Untergrundes mit der  $X$ -Achse der theoretischen Streukurve darf mit dieser Art von Sektoren jedoch nicht erwartet werden. Denn trotz der Division des Klammersausdruckes durch  $\psi$  bleibt in den atomaren Gliedern ( $i = j$ ) ein je nach der Ordnungszahl-Differenz der schwersten und leichtesten Atome im Molekül mehr oder weniger starker Gang mit  $\vartheta$ . Ferner berücksichtigt diese Sektorenart nicht die inkohärente Streuung. Man kann natürlich, um diese Effekte auszuschalten, die Form des Sektors empirisch ändern. Befriedigend vom Standpunkt der Streutheorie wäre dieses Vorgehen allerdings nicht, zumal bei sehr heterogenen Molekülen die Gefahr besteht, daß auch wichtige Einzelheiten der molekularen Streuung beeinflußt werden können. Über die Ausschaltung des inkohärenten Streuanteils mit einem speziellen — nicht empirischen — Sektor sind dem Verfasser keine quantitativen Angaben bekannt geworden. Er ist der Meinung, daß man allein wegen des allgemeinen Interesses

von seiten der Streutheorie auf anderem Wege vorgehen sollte, ähnlich wie es *H. Boersch* [13] mit einem Gegenfeld bei Kristallaufnahmen beschrieben hat.

Zweifellos ist die gleichzeitige Anwendung eines Gegenfeldes und eines  $\frac{1}{s^4}$ - oder  $\frac{\psi}{s^4}$ -Sektors apparativ eine sehr heikle Aufgabe, deren Bewältigung aber die immer noch ausstehende quantitative Prüfung erbringen könnte. Erst wenn diese Größe hinreichend bekannt ist, lassen sich auch die mit den innermolekularen Schwingungen zusammenhängenden Probleme in Angriff nehmen.

Man könnte sich nun weiter die Frage vorlegen, ob es mit Hilfe des Sektorverfahrens möglich ist, auch gewisse Teile der molekularen Streuung in die Sektorform mit einzubeziehen und damit spezielle Strukturfragen zu klären. Der Anlaß zu diesen Überlegungen [14] waren Modellberechnungen an einem fünfatomigen Molekül nach der vereinfachenden (punkttheoretischen) [15] Methode. Die Modelle — es sind 400 — waren vom stereochemischen Standpunkt diskutabel, die Unterschiede beruhten auf gewöhnlich gerade noch meßbaren Abstandsdifferenzen von 0.02 Å bzw. der sich daraus ergebenden Winkelverschiedenheit. Das Vergleichen dieser 400 Streukurven innerhalb des Bereiches, der von der Aufnahme erfaßt werden kann, ergab, daß beinahe 50 Kurven keine Eindeutigkeit zeigen, d. h., die Kurven von zwei oder mehr Modellen stereochemisch grundverschiedener Anordnungen liefern innerhalb des Meßbereiches nicht unterscheidbare Streuverteilungen. Auch die korrekter, unter Berücksichtigung der Faktoren  $(Z_i - f_i)$  berechneten Kurven blieben ununterscheidbar. Wenn es also gelingen sollte, durch Anwendung eines  $\frac{h\psi}{s^4}$ -Sektors und durch Aussonderung der inkohärenten Streuung, eine dieser Kurven experimentell zu verifizieren, so würde deren Auswertung unter den zwei oder mehr verschiedenen Modellen keine Entscheidung ermöglichen. Bei der Suche nach einem Ausweg stellt man fest, daß eine ideale experimentelle Streukurve eine Summe von Informationen darstellt, von denen eine Anzahl schon bekannt ist. Wenn es gelänge, die schon bekannten Komponenten auszusondern, wäre, da sich dann das Problem auf höchstens zwei unbekannte Längen erstreckt, eine eindeutige Beantwortung der Frage sicher.

b) Auswertung. Mit der Einführung des allgemeinen  $\frac{1}{s^4}$ -Sektors ist man dem Ziel, experimentell eine Kurve zu erhalten und sich nicht nur mit einigen wenigen Punkten davon begnügen zu müssen, sehr nahe gerückt. Welche Konsequenzen ergäben sich nun für die Auswertung, wenn dieses Ziel völlig erreicht wäre, wenn das Experiment eine von der inkohärenten Streuung völlig und von den kohärenten atomaren Streuantteilen weitgehend gereinigte Streukurve zur Verfügung stellen würde?

Die erste Antwort, die sich aus einer solchen Kurve ablesen ließe, wäre die Entscheidung darüber, wieweit man bisher mit Gleichung (1) in bezug auf die Unbestimmtheit der Schwerpunktslagen, die durch innere Schwingungen verursacht sind, richtig gerechnet hat. Voraussagen über ihr erstes merkliches Auftreten deuten auf Werte hin, die bei größeren Streuwinkeln liegen. Während bis dorthin die Kurven nach (1) ohne und mit Temperaturglied zusammen-



fallen, müßte dahinter die Temperaturkurve verwaschener als die Kurve nach (1') sein. Aus der Art dieser Unterschiede und andererseits aus den Annahmen über die Schwingungszustände, die man der Berechnung der Temperaturkurve zugrunde gelegt hatte, ließen sich wertvolle Erkenntnisse über innermolekulare Schwingungen im nicht angeregten Zustand erbringen — es handelt sich voraussetzungsgemäß hier um kohärente Streuung, die Anregung höherer Energiezustände würde zu inkohärenter Streustrahlung führen —.

Wäre die experimentelle Kurve an einer Moleküart gewonnen, deren Schwingungszustände aus irgendeinem Grunde nicht bekannt sind, so müßte man sich bei der Auswertung auf denjenigen Kurventeil beschränken, der mit einiger Sicherheit den Temperatureffekt noch nicht zeigt. Wenn das Molekül keinen allzu komplizierten Bau aufweist, dürfte man mit der alten Methode des Vergleichens und Aussonderns unter einer hinreichend großen Anzahl theoretischer Kurven bald zu dem wahrscheinlichsten Molekülmodell kommen. Ist das untersuchte Molekül aber größer und unsymmetrischer, können Fälle eintreten wie der am Ende des vorhergehenden Abschnitts besprochene, daß es für mehrere voneinander deutlich unterschiedene theoretische Modelle Streukurven gibt, die sich im Gebiet der Messung decken.

Es erhebt sich nun die Frage, ob eine mathematische Analyse der experimentellen Kurve Aussagen erbringen kann, welche über das Maß des durch die Probiermethode Erreichbaren hinausgehen. Wird der Einfachheit halber von der „gereinigten“ molekularen Streukurve derjenige Teil gewählt, in dem wegen des allmählichen Abklingens der Streuung der Atomelektronen ( $Z - f$ ) zu  $Z$  geworden ist, so daß die Winkelfunktion  $s$  nur noch in den  $\frac{\sin k s l}{k s l}$ -Funktionen auftritt, so läßt sich nach Multiplikation mit  $s$  die Summe als eine einfache Summe von sin-Funktionen darstellen; sie besitzt so viele Glieder, wie es verschiedene Abstände im Molekül gibt, jedes Glied enthält im Argument einen Abstand  $l_{ij}$  und besitzt einen konstanten Faktor, der die Kernladungszahlen  $Z_i$  und  $Z_j$  enthält. Die Aufgabe, aus der so gegebenen Summe von sin-Funktionen die Perioden der Komponenten zu bestimmen, läßt sich rechnerisch um so sicherer bewältigen, je länger die der Analyse unterworfenen Kurve ist.

In sehr vereinfachter Form haben *L. Pauling* und *L. O. Brockway* mit ihrer „radial distribution method“ diesen Gedanken durchgeführt [16]: es wird eine Dichtefunktion  $D(r)$  der darin beliebig veränderlichen Abstände  $r$  angesetzt:

$$r D(r) = 2 \int_0^{\infty} \frac{s}{\lambda} B\left(\frac{s}{\lambda}\right) \sin\left(2\pi r \frac{s}{\lambda}\right) d\left(\frac{s}{\lambda}\right). \quad (20)$$

Wenn die Funktion  $B\left(\frac{s}{\lambda}\right)$  durch die experimentelle Streukurve gegeben ist, lassen sich die Integrationen ausführen [17], die resultierenden  $D(r)$ -Kurven zeigen dann Maxima für solche  $r$ -Werte, die mit den im Molekül vorkommenden  $l_{ij}$  übereinstimmen. Wenn eine nicht zu kurze und experimentell gesicherte Intensitätskurve  $B\left(\frac{s}{\lambda}\right)$  zur Verfügung steht, ist im Prinzip gegen das

Verfahren nichts einzuwenden. Tatsächlich wurde es aber zu einer Zeit entwickelt und angewendet, als von einer experimentellen Kurve überhaupt nicht die Rede sein konnte, es gab nur die wenigen Abszissenwerte, die  $\frac{s}{\lambda}$ -Werte der beobachteten Maxima und Minima. Die dazu gehörigen ebenso notwendigen Ordinaten wurden geschätzt. Bedenkt man, daß diese Extremwerte über dem  $\frac{1}{s^4}$ -Abfall objektiv nicht vorhanden sind, sondern nur durch die Physiologie des Auges als solche erscheinen, so muß man der Willkür des intensitäts-schätzenden Beobachters einen ungewöhnlich großen Spielraum zuerkennen. Dennoch versichern die Anhänger des Verfahrens, daß selbst mit einer kleinen Anzahl von  $\frac{s}{\lambda}$ -Werten gute  $l_{ij}$ -Werte herauskommen. Dazu meint die Gegenpartei, wenn sich schon mit wenigen Intensitäten so gute Maxima für die  $l_{ij}$  ergeben, um wieviel schärfer und zuverlässiger müßten dann diese Maxima mit den zahlreichen und objektiv gemessenen Intensitätswerten werden. Man muß bedauernd feststellen, daß trotz des Sektorverfahrens die  $D(r)$ -Maxima kaum schärfer geworden sind [18]. Aber selbst wenn es so wäre, bliebe die Aufgabe bestehen, aus der  $D(r)$ -Kurve auf die Konstitution des streuenden Moleküls zu schließen. In den meisten Fällen wird dieses Schließen zum Probieren, das sich im Prinzip nicht erhebt über die Methode des Kurvenvergleichens. Eine Entscheidung unter übereinstimmenden theoretischen Kurven verschiedener Modelle ist ohne Zusatzannahmen grundsätzlich auch nicht möglich.

### 5. Das UF<sub>6</sub>-Problem

Bei der Strukturuntersuchung des Uranhexafluorids mit Elektronenbeugung im Dampfzustand fanden *Braune* und *Pinnow* [19] Abweichungen von einer regulären oktaedrischen Anordnung. Sie deuteten die sechs gefundenen Maxima mit einem dazu am besten passenden Modell einer rhombischen Bipyramide, in der es drei verschiedene UF-Abstände gibt. Einige Jahre später wurde der Stoff von *Bauer* [20] z. T. unter Anwendung der Sektor-methode erneut untersucht. Die verfeinerte Aufnahmetechnik förderte noch mehr vermeßbare Maxima zutage. Die Lagen der *Brauneschen* wurden im allgemeinen bestätigt; doch veranlaßten die hinzugekommenen die Diskussion eines anderen Modells, das nun nicht mehr drei verschiedene UF-Abstände sondern nur zwei mit drei kurzen und drei langen U—F enthält; das Modell nach *Braune* und *Pinnow* konnte mit Sicherheit nicht ausgeschlossen werden. Jedenfalls stimmen beide Autoren darin überein, daß ein hochsymmetrisches Modell mit sechs gleichen U—F nach Elektronenbeugungsuntersuchungen nicht vorliegen kann, und diese Feststellung brachte sie in Widersprüche zu Messungen des elektrischen Moments, der Raman- und Ultrarotabsorptions-spektren und von thermischen Daten (Lit. unter [20]). Röntgenanalysen am Kristall ließen auf eine noch andere, ebenfalls nicht symmetrische Anordnung schließen, die aber hier nicht zum Vergleich herangezogen werden muß, weil die Gitterkräfte im Kristall zu anderen Abständen zwingen können als im freien Molekül. Röntgenbeugungsaufnahmen am Gas wurden als erwünscht bezeichnet, sind aber bisher anscheinend nicht veröffentlicht worden.

Schon *Bauer* bemerkte 1950 unter den Möglichkeiten zur Aufklärung dieser Diskrepanz, auch die Streutheorie bedürfe vielleicht einer Überholung im Hinblick auf den Gültigkeitsbereich der bisher gemachten Voraussetzungen bei schweren Atomen. Kurze Zeit später erschienen von *Schomaker* und Mitarbeitern zwei Arbeiten [21], sie weisen darauf hin, daß die sog. *Born'sche* Näherung ( $\psi(r) = \psi_0$  bei der Integration von Gleichung (12)) in extremen Fällen wie gerade dem  $\text{UF}_6$ , in denen sehr schwere und sehr leichte Atome in einem Molekül vereinigt sind, nicht recht zutreffen kann. Wegen des Größenunterschiedes der beiden Atome ist anzunehmen, daß doch eine Phasenverschiebung der Wellen während der Streuung eintritt und diese vom Streuwinkel abhängig ist. Um sie berechnen zu können, muß man eine bessere Näherung heranziehen als die bisher benutzte, die ja (s. o.) die Phasen von primärer und sekundärer Strahlung im Streuer als identisch voraussetzt. Wenn man daher komplex rechnet, läßt sich ein erster kritischer Streuwinkel — der nächste liegt bei sehr großen Streuwinkeln — abschätzen, für den in Verbindung mit einem ebenfalls kritischen Atomradius die Aufspaltung bzw. die Verschiebung eines Interferenzmaximums berechnet werden kann. Für  $\text{UF}_6$  und einige andere Substanzen mit schwerem Zentralatom treffen nach *Schomaker* diese Rechnungen an solchen Ringradien, die nach anderen physikalisch-chemischen Erfahrungen als verdächtig anzusehen sind, sehr schön zu, wenn man 40-kV-Elektronen verwendet. Soll es auch für 11 KV richtig herauskommen, muß darauf geachtet werden, daß in Gleichung (13), rechte Seite, für die  $V(r)$ , die zu Uran oder zu Fluor gehören, die geeigneten Approximationen angewendet werden. Hiervon handelt eine weitere Arbeit [22].

## 6. Probleme, Möglichkeiten und Grenzen

Damit wäre der heutige Stand etwa umrissen. Man befindet sich mit der Elektronenbeugung offensichtlich in einer der Physik — und den Naturwissenschaften überhaupt — nicht unbekannten Situation, in der eine Entdeckung die Revision einer bis dahin als gesichert angesehenen Theorie notwendig macht. Vom Experimentator wünscht man dann, daß er möglichst viele und verschiedenartige Fälle ähnlicher Abweichungen vom Bisherigen zur Verfügung stellt. In der Elektronenbeugung wäre in dieser Sicht die erneute Vermessung einfacher Moleküle mit einem schweren Zentralatom von großer Bedeutung. Daß dabei auch die Unbestimmtheit der Atomlagen durch innermolekulare Schwingungen stärker als bisher berücksichtigt werden muß, ist ebenso selbstverständlich wie schwierig (*Bauer* hatte das beim  $\text{UF}_6$  schon getan); denn es gibt nicht viele Verbindungen von schweren Atomen mit wenigen leichten Substituenten, die unzersetzt verdampfbar sind. Metallorganische Verbindungen besitzen meist zu viele leichte Radikale, deren Schwingungen in ihrer Gesamtheit die Klarheit des Interferenzbildes in den Bereichen des kritischen Streuwinkels nachteilig beeinflussen. Der sicherste Weg wäre zweifellos der, die nur zwei- oder dreiatomigen Moleküle, über die von spektroskopischer Seite her genauere Daten vorliegen, einer erneuten Prüfung zu unterziehen, und dann zu sehen, wie weit sich die dabei gewonnenen Ergebnisse auf umfangreichere Verbindungen übertragen lassen.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß eine andere Voraussetzung

bei der Ableitung von (1), die Mehrfachstreuung, an Gasen, noch kaum systematisch, weder experimentell noch theoretisch, untersucht worden ist [23].

Über die im Labor des Verfassers in Gang befindlichen Untersuchungen der Streuung an Gasen bei kleinen Winkeln wird gesondert berichtet werden; aus diesem Grunde wurde auf die Darstellung dieses Fragenkomplexes hier verzichtet.

Die Frage des Chemikers nach der Zuverlässigkeit der Methode bei Konstitutionsbestimmungen läßt sich, auch bei der veränderten Sachlage, nicht weniger positiv als früher beantworten. Fassen wir die Bezeichnung „Konstitutionsbestimmung“ etwas schärfer und fragen nach Informationen a) über Atom- und Valenzelektronen, b) über Kernanordnungen in einfachen und c) in komplizierteren Verbindungen (s. dazu auch [15]).

Zu a). Die Gleichung (1) und jede ihrer heute denkbaren Modifikationen lehrt, daß die Elektronen sowohl am Kern wie an den Atomelektronen gestreut werden. Der Anteil der Atomelektronen geht — siehe Gleichungen (15) und (16) — mit der Atomformamplitude  $f$  in (1) ein. Er ist definiert als eine Funktion der kugelsymmetrisch gedachten Ladungsdichte, besitzt seinen höchsten Wert beim Streuwinkel 0 und fällt dann je nach der integralen Ladungsdichte mehr oder weniger schnell ab. Daraus folgt die Möglichkeit, aus den Intensitäten bei kleinen Winkeln über die Verteilung der Atomelektronen um ihren Kern Aufschluß zu gewinnen. Für Diskussionen über Valenzelektronen bedarf es einer Korrektur von (15); denn die Valenzelektronen stellen ja die größte Störung der Kugelsymmetrie dar. Bei Atomen mit geringer Elektronenzahl tritt diese Störung natürlich mehr hervor. Bisher hat man auf Bindungszustände indirekt über die Kernabstände geschlossen.

Zu b). Bei einfacheren Molekülen sind nach dem heutigen Stand Einschränkungen durch den  $UF_6$ -Effekt nicht zu erwarten, wenn die beteiligten Atome die Kernladungszahl von etwa 50 nicht überschreiten. Um dessen sicher zu sein, könnte man Vergleichsaufnahmen bei höheren Spannungen vornehmen; denn der kritische Streuwinkel wird mit abnehmender Wellenlänge größer [22]. Damit sind die Verbindungen der organischen, der Si-, B-, F-, S-Chemie der Untersuchung durch Elektronenbeugung zugänglich. Die Anzahl der zuverlässig vermeßbaren Atome im Molekül richtet sich nach der Symmetrie ihrer Anordnung. Es kommt darauf an, daß die Zahl der anzuwendenden  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktionen nicht allzu hoch ist und daß deren durch  $(Z - f)$  gegebenen Amplituden nicht zu sehr differieren. Wasserstoffatome in einer organischen Verbindung sind deshalb, wenn überhaupt, nur schwer zu „sehen“. Noch im Benzol sind sie nicht sehr sicher zu lokalisieren, und selbst im Äthan reicht ihre Anzahl nicht aus, um über freie oder behinderte Drehbarkeit zu entscheiden. Es besteht demnach keine Hoffnung, den Wasserstoff einer Wasserstoffbrückenbindung mit Elektronenbeugung direkt, also mit Interferenzen, die durch das Brücken-H und einen Nachbarn in seiner Brücke entstehen, zu lokalisieren.

Konstitutionsbestimmungen im Sinne der Stereochemie kommen selten vor, sind aber theoretisch und praktisch durchaus möglich. Wie oben mehrfach

ausgeführt wurde, berechnet man auf der Grundlage der Bruttoformel alle möglichen Modelle und entscheidet mit den Versuchsdaten. Die Eindeutigkeit der theoretischen Kurven muß in jedem Fall genau untersucht werden.

Die Mehrzahl der Probleme erstreckt sich auf Längen- und Winkelmessungen von Molekülen schon bekannter Konstitution. Auch hier gewinnen die Ergebnisse an Glaubwürdigkeit mit wachsender Zahl der Modellkurven.

Zu c). Die Anzahl der  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion, aus denen sich eine Streukurve zusammensetzt, wächst mit der Anzahl  $n$  der Atome im Molekül, sie beträgt allgemein  $\frac{1}{2} n (n - 1)$ . Wäre z. B. das Benzolmolekül völlig unsymmetrisch gebaut, daß alle Abstände verschieden wären, so würde die Zahl 66 betragen. Dadurch, daß nur zwei verschiedene Atome vorkommen, und durch die symmetrische Anordnung verringert sich die Zahl auf 10, nämlich 3 für die C-Atome untereinander, 3 für die H-Atome untereinander und 4 für die C-H-Verbindungen. Man sieht an diesem Beispiel sehr deutlich, daß durch eine große Anzahl von Teilkurven die resultierende Gesamtkurve unübersichtlich und vor allem vieldeutig, wenn nicht sogar nichtssagend werden kann. Der in vielen Fällen bewährte Ausweg besteht darin, daß man die Moleküle an einigen Stellen mit schweren Atomen markiert und nur deren Entfernungen bestimmt. Infolge der  $(Z - f)$ -Faktoren treten dann diese Teilkurven dominierend hervor und verleihen der Gesamtkurve das Aussehen, als wenn das Molekül nur aus den markierenden Atomen bestehe. Auf Informationen über die Lagen der leichteren Atome muß man dann sehr weitgehend verzichten. Selbstverständlich ist weiter bei Rückschlüssen auf die analogen nicht markierten Moleküle Vorsicht geboten. Als markierende Atome werden meistens die Halogene verwendet. Fluor und Chlor wird man wohl ohne Bedenken weiter einsetzen können; bei Brom und noch mehr bei Jod aber sollte man doch die Fehlermöglichkeit durch den  $UF_6$ -Effekt erwägen.

Abschließend sei auf die Zusammenstellungen der mit Elektronenbeugung vermessenen Moleküle verwiesen:

- F. Rogowski* in D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 120ff. Die Literatur ist bis Mitte 1942 bearbeitet.
- P. W. Allen* und *L. E. Sutton*, *Acta cryst.* **3**, 46, 1950. Literatur bis September 1949.
- P. Debye jr.* und *H. Stuart* in Landolt-Börnstein, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, 6. Aufl., 2. Teil, Molekeln I, S. 1 ff. und 3. Teil, Molekeln II, S. 551 ff. Literatur bis September 1950.

### Literatur

- [1] Die beste Einführung in die Praxis der Elektronenbeugung stellen auch heute noch die beiden Arbeiten von *R. Wierl*, *Ann Phys* (5) **8** 521 1931 und **13** 453 1932, dar.
- [2] In die theoretische Behandlung leitet ein das Buch von *M. von Laue*, „Materiewellen und ihre Interferenzen“, Leipzig 1944. 2. Auflage 1948.
- [3] *M. Born*, *Z. Physik* **37** 863 1926 und **38** 803 1926.
- [4] *H. Bethe*, *Ann. Physik* (5) **5** 325 1930.

- [5] *M. von Laue*, „Materiewellen und ihre Interferenzen“, Leipzig 1944, S. 89ff.
- [6] *R. W. James*, Physik.Z. 33 737 1932.
- [7] *L. Bewilogua*, Z. f. Elektrochem. 46 415 1940; *P. Debye*, J. chem. phys. 9 55 1941.
- [8] *Kohlrausch*, „Praktische Physik“, 20. Aufl. Bd. II, Stuttgart 1956, S. 437.  
Die bei der Berechnung der Elektronenwellenlängen benutzten Zahlenwerte finden sich darin auf S. 704, Tab. 114. Allgemeine und atomare Konstanten.
- [9] *H. Boersch*, Z. f. Physik 107 493 1937.
- [10] *R. B. Harvey*, *F. A. Keidel* und *S. H. Bauer*, J appl. Physics 21 800 1950.
- [11] *P. Debye*, Phys. Z. 40 507 1939.
- [12] Über das Sektorverfahren s.: *Chr. Finbak*, Avh. norsk. Vidensk-Akad Oslo, I Mat-nat. Kl. 1937 Nr. 13. — *P. P. Debye*, Phys. Z. 40 66 und 404 1939. — *Chr. Finbak*, *O. Hassel* und *B. Ottar*, Arch. f. Math. Naturv. B 44 Nr. 13 1941.
- [13] *H. Boersch* (und Mitarbeiter) Optik 5 436 1949, Z. Phys. 134 156 1953, Act. cryst. 10 339 1957
- [14] *F. Rogowski*. Diese seit 1945 unterbrochenen Untersuchungen sind neuerdings wieder aufgenommen worden, sind aber noch nicht abgeschlossen.
- [15] s. z. B. *R. Wierl* [1] oder *F. Rogowski*, Z. Elektrochem. 49 456 1943.
- [16] *L. Pauling* und *L. O. Brockway*, J amer chem Soc 57 2684 1935.
- [17] *P. Debye* und *M. H. Pirene*, Ann Phys (5) 33 617 1938. — *P. Debye*, PhysZ. 40 573 1939.
- [18] Zur Diskussion der RD-Methode s. auch *Walter* und *Beach*, J chem phys. 8 601 1940 und *R. Spur* und *V. Schomaker*, J amer chem Soc 69 2693 1947.
- [19] *H. Braune* und *P. Pinnow*, Z phys Chem B 35 239 1937.
- [20] *S. H. Bauer*, J chem phys 18 27 1950.
- [21] *V. Schomaker* und *R. Glauber*, Nature 170 290 1952; ausführlicher dieselben in Physic Rev (2) 89 667 1953.
- [22] *J. A. Hoerni* und *J. A. Ibers*, Phys Rev (2) 91 1182, 1953.
- [23] Verwiesen sei hier auf die Arbeit von *Gert Molière*, Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen. II. Mehrfach- und Vielfachstreuung, Z. f. Naturforschung 3a 78 1948.

Eingegangen am 2. 9. 57